

# IMPROVED MANUFACTURE OF AROMATIC CARBONATE

Publication number: JP60169444

Publication date: 1985-09-02

Inventor: SIKUTAA MAAKU

Applicant: GEN ELECTRIC

Classification:

- international: B01J31/00; C07B61/00; C07C68/06; C07C69/06; C07C69/96;  
B01J31/00; C07B61/00; C07C68/00; C07C69/00; (IPC1-7):  
B01J31/12; C07C68/06; C07C69/06

- european: C07C68/06; C07C69/96

Application number: JP19840266545 19841219

Priority number(s): US19830565888 19831227

Also published as:



US4554110 (A1)

DE3445552 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP60169444

Abstract of corresponding document: **US4554110**

An improved process for the preparation of aromatic carbonates selected from aliphatic aromatic carbonates, diaromatic carbonates, and mixtures thereof comprising reacting a phenolic compound with a dialiphatic carbonate or an aliphatic aromatic carbonate in the presence of a catalytic amount of at least one catalyst selected from polymeric lin compounds containing recurring structural units represented by the general formula wherein: R is selected from monovalent hydrocarbon radicals; and R1 is selected from monovalent hydrocarbon radicals.

Data supplied from the [esp@cornet](mailto:esp@cornet) database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭60-169444

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)9月2日

C 07 C 69/98

7055-4H

B 01 J 31/12

7059-4G

C 07 C 68/06

7055-4H

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 芳香族カーボネートの改良製造方法

⑮ 特 願 昭59-266545

⑯ 出 願 昭59(1984)12月19日

優先権主張 ⑰ 1983年12月27日 ⑱ 米国(U.S.) ⑲ 565888

⑳ 発 明 者 ビクター・マーク アメリカ合衆国、インディアナ州、エバンスビル、マリーゴールド・コート、701番

㉑ 出 願 人 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、ステネクタディ、リバーロード、1番

㉒ 代 理 人 弁理士 生沼 勉二

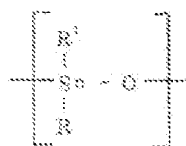
## 明 細 書

## A. 発明の名称

芳香族カーボネートの改良製造方法

## B. 特許請求の範囲

(1) 触媒層の触媒の存在下でフェノール化合物をジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートと反応させることからなる、脂肪族芳香族カーボネート、ジ芳香族カーボネートおよびこれらの混合物から選択される芳香族カーボネートの製造方法であつて、一般式：



(式中、Rは一個の炭化水素基から選択され、R<sup>1</sup>は一個の炭化水素基から選択される)で表わされる繰返し構造単位を含むポリマー性スズ化合物を触媒として使用することを特徴とする改良製造方法。

(2) 前記一個の炭化水素基が一個の脂肪族炭化

水素基および一個の芳香族炭化水素基から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(3) 前記一個の脂肪族炭化水素基がアルキル基およびシクロアルキル基から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の方法。

(4) 前記一個の芳香族炭化水素基がアリール基、アルアルキル基およびフルアリール基から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の方法。

(5) RおよびR<sup>1</sup>がアルキル基から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の方法。

(6) R<sup>1</sup>がアルキル基から選択され、Rがアリール基から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の方法。

(7) 前記アリール基がフェニルであることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の方法。

(8) 前記触媒層が、使用する脂肪族芳香族カーボネート反応体またはジ脂肪族カーボネート反応

体の量を基準として約0.1〜約2.0重量部の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の方法。

(ii) 前記量が約0.1〜約1.5重量部の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の方法。

(iii) 前記触媒がポリ〔オキシ(ジブチルスタンニレン)〕であることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載の方法。

(iv) 前記触媒がポリ〔オキシ(ジオクチルスタンニレン)〕であることを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の方法。

(v) 前記触媒がポリ〔オキシ(ブチルフェニルスタンニレン)〕であることを特徴とする特許請求の範囲第6項に記載の方法。

#### 5. 発明の詳細な説明

##### 発明の背景

従来、ジ脂肪族カーボネート、脂肪族芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートのような有機カーボネート類は、一般に有機塩基や無

機は、式： $AlX_3$ 、 $TiX_4$ 、 $UX_3$ 、 $TiX_4$ 、 $VOX_3$ 、 $VX_5$ 、 $ZrX_4$ 、 $FeX_3$ 、および $SnX_4$ （ただし、Xはハロゲン、アセトキシ、アルコキシまたはアリールオキシである）を有する化合物である。

しかし、ジアルキルカーボネートがアルキルアリールカーボネートおよびジアリールカーボネート、特にジアリールカーボネートへ変換する率を現在利用し得るプロセスよりも高くするという観点からみて現状より効率的なエステル交換プロセスが開発されれば大変有利であろう。したがって、そのようなプロセスを提供することが本発明の目的である。

##### 発明の概要

本発明は、現在使用されている従来のルイス酸触媒と比較して触媒活性が向上している触媒を使用して、ジ脂肪族カーボネートから脂肪族芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートを製造するためのエステル交換プロセスに係る。より詳細には、本発明は、オキシ(炭化水素二置換スタンニレン)のポリマーから選択される触媒を触

媒塩基のような錯合剤の存在下でのフェノール類またはアルコール類とホスゲンとの反応によつて製造されている。しかし、ホスゲンが毒性であるために、これら有機カーボネートの製造に際しホスゲンの使用を避けると望ましいことがある。

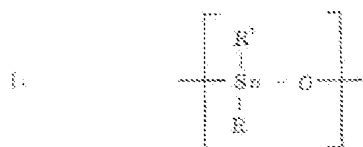
ジ脂肪族カーボネート、たとえばジアルキルカーボネート(炭酸ジアルキル)はホスゲンを使用しない他の経路、すなわち一酸化炭素と酸素を用い触媒的にアルコール類から製造し得るので、これらのジ脂肪族カーボネートとフェノール類からホスゲンを用いずに脂肪族芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートを製造することが可能である。このようなホスゲンを用いない方法は米国特許第4,045,444号および第4,227,266号に開示されている。これらの特許には、ルイス酸触媒の存在下でのフェノール類とジアルキルカーボネートまたはアルキルアリールカーボネートとの反応によるアルキルアリールカーボネートおよびアリールカーボネートの製造が開示されている。これらの特許が開示しているルイス酸触

媒量で使用して脂肪族芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートを製造するためのエステル交換プロセスに係る。

##### 発明の説明

エステル交換プロセスを介するジアルキルカーボネートからアルキルアリールカーボネートとジアリールカーボネートへの変換が、ポリマー性のオキシ(炭化水素二置換スタンニレン)触媒を触媒量で使用すると効率的にしかも容易に達成できることが発見された。

本発明のポリマー性オキシ(炭化水素二置換スタンニレン)触媒は次の一般式で表わされる繰り返し構造単位を含有する。



ここで、Rは一個の炭化水素基から選択され、R'は一個の炭化水素基から選択される。

RおよびR'が表わす一個の炭化水素基は一個

の脂肪族炭化水素基および一価の芳香族炭化水素基から選択される。一価の脂肪族炭化水素基にはアルキル基とシクロアルキル基が含まれる。

RおよびR<sup>1</sup>が表わす好ましいアルキル基は炭素原子を1〜約10個含有するものであり、これには直鎖と分枝のアルキル基が含まれる。これらのアルキル基をいくつか例示すると、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、ウンデシル等がある。好ましいシクロアルキル基は環状炭素原子を4〜約7個含有するものである。これらのシクロアルキル基のいくつかの非限定例には、シクロブチル、シクロペンチル、メチルシクロヘキシル、シクロヘキシルおよびシクロヘプチルが含まれる。

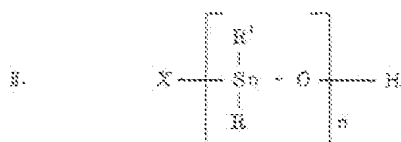
RおよびR<sup>1</sup>が表わす一価の芳香族炭化水素基にはアリール、アルアルキルおよびアルカリール基が含まれる。好ましいアリール基は炭素原子を6〜12個含有するものであり、フェニル、ビフェニルおよびナフチルが含まれる。Rおよび

R<sup>1</sup>が表わす好ましいアルアルキルおよびアルカリール基は炭素原子を7〜約18個含有するものである。

式1の繰り返し構造単位を有する触媒のいくつかの非限定例としては、ポリ〔オキシ(ジブチルスタンニレン)〕、ポリ〔オキシ(ジオクチルスタンニレン)〕、ポリ〔オキシ(ブチルフェニルスタンニレン)〕、ポリ〔オキシ(メチルプロピルスタンニレン)〕、ポリ〔オキシ(ジフェニルスタンニレン)〕およびポリ〔オキシ(ジプロピルスタンニレン)〕が含まれる。

本発明のポリマー性のオキシ(炭化水素二置換スタンニレン)化合物はそのポリマー鎖中に式1の繰り返し構造単位を約3〜約100個含有し得る。

より特定すると、本発明の方法で触媒として有用なポリマー性〔オキシ(炭化水素二置換スタンニレン)〕化合物は、次の一般式で表わし得る。



ここで、RおよびR<sup>1</sup>は上記に定義したとおりであり、XはOH基およびハロゲン基(塩素が好ましい)から選択され、nは3〜約100の値を有する正の整数であり、約4〜約50が好ましい。

本発明の方法で本発明の触媒少なくとも1種を触媒量で用いて製造し得る芳香族カーボネートには脂肪族芳香族カーボネートおよびシ芳香族カーボネートが含まれる。脂肪族芳香族カーボネートは次の一般式で表わし得る。

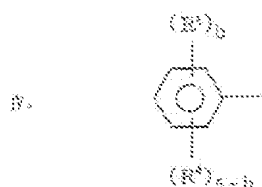


ここで、R<sup>2</sup>は一価の脂肪族炭化水素基から選択され、Arは一価の芳香族基から選択される。

R<sup>2</sup>が表わす好ましい一価の脂肪族炭化水素基はアルキル基およびシクロアルキル基である。好

ましいアルキル基は炭素原子を1〜約12個含有するものであり、これらのアルキル基には直鎖のアルキル基および分枝アルキル基が含まれる。これらのアルキル基のいくつかの非限定例としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシルおよびヘプチルが含まれる。R<sup>2</sup>が表わす好ましいシクロアルキル基は環状炭素原子を4〜約7個含有するものであり、これらにはシクロブチル、シクロペンチル、メチルシクロヘキシル、シクロヘキシルおよびシクロヘプチルが含まれるがこれらに限定されることはない。R<sup>2</sup>で表わされるより好ましい一価の脂肪族基は炭素原子を1〜約12個含有する低級アルキル基である。

Arが表わす一価の芳香族基には炭素原子を6〜12個含有するアリール基が含まれ、これらにはフェニル、ナフチルおよびビフェニルが含まれる。Arで表わされる好ましいアリール基は次の一般式を有するものである。



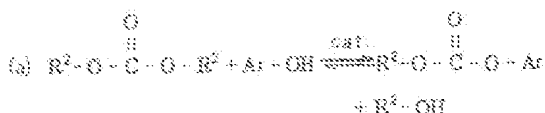
ここで、各  $R^3$  は独立して一価の炭化水素基およびハロゲン基から選択され、 $R^4$  は水素であり、 $b$  は 1~5 の値を有する整数である。

$R^3$  が表わす一価の炭化水素基にはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルカール基およびアルアルキル基が含まれる。

$R^3$  が表わす好ましいアルキル基は炭素原子を 1~約 10 個含有するものであり、これらのアルキル基には直鎖のアルキル基および分枝アルキル基が含まれる。好ましいシクロアルキル基は炭素原子を 3~約 7 個含有するものである。 $R^3$  が表わす好ましいアリール基は炭素原子を 6~12 個含有するものであり、フェニル、ナフチルおよびビフェニルを含む。 $R^3$  が表わす好ましいアルアルキルおよびアルカール基は炭素原

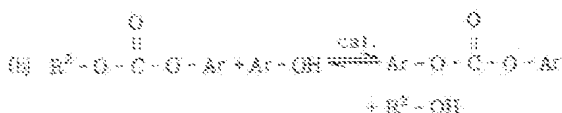
(ここで  $R^2$  は前に定義したとおりである) のジ脂肪族カーボネートと反応させて製造し得る。

このフェノールとジ脂肪族との反応は次式で表わし得る。



ここで、 $R^2$  と  $Ar$  は前に定義したものであり、 $cat.$  は触媒量の本発明の触媒である。

本発明のジ芳香族カーボネートは 2 つの方法のどちらで製造してもよい。第 1 の方法では、本発明の触媒の触媒量の存在下で式 II の脂肪族芳香族カーボネートをフェノール類の 1 種と反応させることを含む。この反応は次の一般式で表わし得る。



子を 1~約 12 個含有するものである。

$R^3$  が表わす好ましいハロゲン基は塩素および臭素である。

ジ芳香族カーボネートは次の一般式で表わし得る。



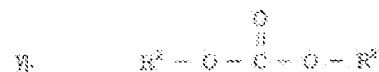
ここで、 $Ar$  は前に定義したものである。

式 V 中の  $Ar$  は両方が同一でもよいし、または互いに異なつていてもよい。

本発明の脂肪族芳香族カーボネートは、本発明の触媒を少なくとも 1 個触媒量で存在させて、次の一般式：

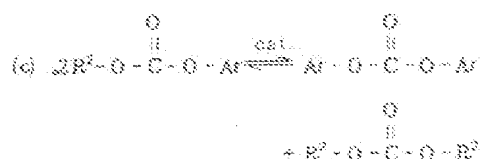


(ここで  $Ar$  は前に定義したとおりである) のフェノールを、次の一般式：



ここで、 $R^2$ 、 $Ar$  および  $cat.$  は既に定義したとおりである。

第 2 の方法は、触媒量の本発明触媒の存在下で脂肪族芳香族カーボネートをそれ自身かまたは他の脂肪族芳香族カーボネートと反応させることを含む。この反応は次の一般式で表わし得る。



ここで、 $Ar$ 、 $R^2$  および  $cat.$  は上で定義したものである。

式 (a)、(b) および (c) で示される反応は、密閉を使用するかまたはしない液相で、約 50°C~約 300°C の温度、好ましくは約 150°C~約 250°C の温度で行なうことができる。これらの反応は、大気圧以下から大気圧以上、たとえば約 0.1~約 50 気圧の範囲に亘る圧力で実施することができる。これらの反応は本発明の触媒の存在下では

大気圧で容易に進行する。

式(a)および(b)で示される反応は平衡反応であるので、反応が完全に終点に達するまで平衡点を連続的にシフトするように生成したアルコールを除去すると有利である。このアルコールは蒸留によって除去するのが最も便利であるので、式(a)および(b)で示される反応式中の反応体を適当に選択して副産物 $R'-OH$ の沸点が反応体 $Al-OH$ より低く、生成したら蒸去できるようにすると望ましい。このため、本発明のプロセスは好ましい反応体は、低級ジ脂肪酸カーボネートまたは低級脂肪酸芳香族カーボネートであり、すなわち、ジ脂肪酸カーボネートおよび脂肪酸芳香族カーボネート中の $R$ は炭素原子をノーマルに含有する低級アルキル基である。

式(c)に示した反応によるジ芳香族カーボネートの製造も、副産物のジ脂肪酸カーボネートを蒸留すると有利に行ない得る。ここでも同じ理由で、同時に生成するジ脂肪酸カーボネートが容易に蒸去されるように脂肪酸芳香族カーボネート反

が好ましく、フェノールを脂肪酸芳香族カーボネートと反応させてジ芳香族カーボネートを生成するときにも通常過剰のフェノールを用いるのが好ましい。一般にジ芳香族カーボネートの製造には連続プロセスを使用するのが好ましいので、存在するジ脂肪酸カーボネート反応体/モルにつきフェノールは2モルより多く使用するのが通常好ましい。

本明細書中で説明する交換反応で使用する本発明の触媒の量は触媒量である。触媒量とは、ジ脂肪酸カーボネートとフェノール類から脂肪酸芳香族カーボネートを、または脂肪酸芳香族カーボネートとフェノール類からジ芳香族カーボネートを製造するためのエステル交換反応を触媒するのに有効な量を意味する。一般にこの量は、反応体として用いられるジ脂肪酸カーボネートまたは脂肪酸芳香族カーボネートの量に対して、約0.01/〜約2.0重量部の範囲であり、約0.1/〜約1.5重量部が好ましい。

更に、本発明の触媒はどんなエステル交換反

応体が低級脂肪酸芳香族カーボネートであると好ましい。すなわち、脂肪酸芳香族カーボネート中の $R$ は炭素原子をノーマルに含有する低級アルキル基であるのが好ましい。

本発明のジ芳香族カーボネートの製造において、反応プロセスを連続的にして同一の反応容器中に行なうと好ましい。すなわち、ジ脂肪酸カーボネートとフェノールの反応が起こって脂肪酸芳香族カーボネートが生成し始めたら、生成した脂肪酸芳香族カーボネートを除去することなくそのまま残置しているフェノール反応体と更に反応させてジ芳香族カーボネートを生成させることができる。

理論上はジ芳香族カーボネートを生成するにはジ脂肪酸カーボネート/モル毎にフェノール2モルが必要とされるが、実際上はフェノール反応体を過剰に用いると一般に好ましい。すなわち、たとえば、ジ脂肪酸カーボネートをフェノールと反応させて脂肪酸芳香族カーボネートを生成させるときには一般に過剰のフェノールを使用するの

を触媒するにも有効であると思われる。これらのエステル交換反応には、エステル交換反応を介するポリカーボネートの生成がある。すなわち、本明細書の開示および実施例はジ脂肪酸カーボネートおよび脂肪酸芳香族カーボネートからそれぞれ脂肪酸芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートを生成する反応に関するものであるが、本発明の触媒はエステル交換反応による他のエステル、特に芳香族エステルの製造にも有効であろう。

#### 好ましい具体例の説明

本発明をより詳しくかつ明らかに説明するために以下に実施例を挙げる。以下の実施例は本明細書中に開示しかつ特許請求の範囲に定義した本発明を限定することなく例示するものと考えられたい。実施例中他に特記しない限り部および多は全て重量基準である。

次の実施例1〜3は、本発明の範囲から外れるルイス酸触媒を使用する脂肪酸芳香族(アルキルアリール)カーボネートおよびジ芳香族(ジア

リール)カーボネートの製造例であり、これらの実施例は比較のためだけのものである。

#### 実施例 1

機械的スターラー、温度計および長さ1フィートのカラムを備え、螺旋状ガラスを充填し、温度計と遠流冷却器のついた蒸留ヘッドでフタをした500mlタフ着フラスコに、フェノール/8g2g(20モル)とマレイン酸ジブチルスズ触媒ダを用いる以外にはほぼ実施例1の手順を繰り返す。結果を後掲の表1に示す。

分析する。結果は後掲の表1に示す。

#### 実施例 2

マレイン酸ジブチルスズ触媒ダの代わりにジブチルスズジブトキンド触媒ダを用いる以外はほぼ実施例1の手順を繰り返す。結果を後掲の表1に示す。

#### 実施例 3

マレイン酸ジブチルスズ触媒ダの代わりにトリフェニルスズハイドロキサイド触媒ダを用いる以外はほぼ実施例1の手順を繰り返す。結果を後掲の表1に示す。

以下の実施例では、本発明の触媒を用いて、ジ脂肪族(ジアルキル)カーボネートから脂肪族芳香族(アルキルアリール)カーボネートおよびジ芳香族(ジアリール)カーボネートを製造する例を示す。

#### 実施例 4

機械的スターラー、温度計および長さ1フィートのカラムを備え、螺旋状ガラスを充填し、温度計と遠流冷却器のついた蒸留ヘッドでフタをし

た500mlタフ着フラスコに、フェノール/8g2g(20モル)とポリ(オキシ(ジブチルスタンニレン))触媒ダを入れる。この混合物を撹拌しながら180℃まで加熱する。この温度に達したら、ジエチルカーボネート22.5g(0.25モル)を1時間かけて滴下漏斗から滴下する。ジエチルカーボネート添加終了後、蒸留したエチルアルコールを蒸留によって反応混合物から連続的に除去する。反応を2時間継続する。2時間の反応時間が経過したら、反応混合物を水流ポンプによって減圧して蒸留する未反応フェノールを除去放散せしめる。残った反応混合物を秤量し、エチルフェニルカーボネートとジフェニルカーボネートをガスクロマトグラフ分析する。結果を後掲の表1に示す。

#### 実施例 5

反応を7時間行なう以外はほぼ実施例4の手順を繰り返す。表1に結果を示す。

#### 実施例 6

反応を23時間実施する以外はほぼ実施例4

の手順を繰り返す。結果を表1に示す。

#### 実施例 7

ポリ(オキシ(ジブチルスタンニレン))触媒ダの代わりにポリ(オキシ(ジオクチルスタンニレン))触媒ダを用い、かつ反応を24時間実施する以外はほぼ実施例4の手順を繰り返す。結果を表1に示す。

#### 実施例 8

ポリ(オキシ(ジブチルスタンニレン))触媒ダの代わりにポリ(オキシ(ブチルフェニルスタンニレン))触媒ダを用い、かつ反応を24時間行なう以外はほぼ実施例4の手順を繰り返す。結果を表1に示す。

#### 実施例 9

ジエチルカーボネート22.5g(0.25モル)の代わりにジメチルカーボネート22.5g(0.25モル)を用い、かつ反応を24時間行なう以外はほぼ実施例4の手順を繰り返す。結果を表1に示す。

#### 実施例 10

ポリ(オキシ(ジブチルスタンニレン))触

炭素の代りにポリ（オキシシブチルスタンニレン）触媒を用いる以外ははば実施例の手順を繰り返す。結果を表1に示す。

表 1

実施例 No.	触媒量 (g)	反応時間 (時)	アルキルアリール カーボネート (モル%)	ジアリール カーボネート (モル%)	ジアリールカーボネート収率 (理論値のモル%)
1	4.0	24	7.8	8.0	19.0
2	4.0	24	3.2	1.0	2.4
3	4.0	24	6.0	0	0
4	4.0	5	10.3	9.4	10.5
5	4.0	7	9.8	6.8	16.3
6	4.0	23	5.0	26.1	62.4
7	4.0	24	1.1	32.2	77.0
8	4.0	24	10.2	10.8	25.8
9	8.0	24	0	16.0	67.8
10	1.0	24	0	15.7	67.2



実施例 1/1

フェノール 18g(20モル)の代わりに、  
2,6-キシレンール 24g(20モル)を用い、  
かつ反応を 24 時間行なう以外は実施例 4 の  
手順を繰り返す。 24 時間の反応時間終了時に、  
ジエチルカーボネートがエチル 2,6-キシリルカ  
ーボネートに交換されていることがガスクロマト  
グラフ分析で確認される。 ガスクロマトグラフ  
イーでエチル 2,6-キシリルカーボネートの出現  
ピークは 2.03 分である。 同様な条件下でエチル  
フェニルカーボネートの出現ピークは 5.54 分であ  
る。

実施例 1/2

フェノール 18g(20モル)の代わりに、  
2-クロロフェノール 20.0g(20モル)を用いる  
以外は実施例 4 の手順を繰り返す。 ガスク  
ロマトグラフ分析によつて、エチル 2-クロロフ  
ェニルカーボネートとビス(2-クロロフェニル)  
カーボネートが生成物として同定される。 エチ  
ル 2-クロロフェニルカーボネートのガスクロマ

特開昭 60-165444 (8)

トグラフ分離時間は 2.35 分であり、ビス(2-ク  
ロロフェニル)カーボネートのガスクロマトグラ  
フ分離時間は 1.54 分である。

表 1 のデータが示しているように、本発明の  
触媒は本発明のエステル交換反応プロセスにおい  
て従来のルイス酸触媒(実施例 1-3)よりも効  
率的である。 実施例 1-1/1 と実施例 1-1/2 を  
比較するとわかるように、同様な反応時間の場合、  
本発明のポリマー触媒を用いると本発明の範囲か  
ら外れる従来のルイス酸触媒を用いたときよりも  
かなり多い量のジフェニルカーボネートが生成す  
る。

上述の数字に照らして本発明の他の修正およ  
び変形が可能であることは明らかである。 した  
がつて、上記の本発明の特定具体例において特許  
請求の範囲に定義した本発明の範囲内で変更をな  
し得るものと理解されたい。

特許出願人ゼラルド・インダストリアル・カンパニー  
代理人 (7630) 生 源 隆 二